

PAT-NO: JP401255107A  
DOCUMENT- JP 01255107 A  
IDENTIFIER:  
TITLE: PRODUCTION OF CONDUCTIVE POLYMER AND ITS  
PRODUCTION DEVICE  
PUBN-DATE: October 12, 1989

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUMOTO, OSAMU	
KUDO, MINORU	

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MICRO DENSHI KKN/A	

APPL-NO: JP63082342  
APPL-DATE: April 5, 1988

INT-CL (IPC): H01B001/12 , C23C016/44 , C23C016/50

US-CL-CURRENT: 204/157.15, 427/569

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a new polymer element having conductivity, heat resistance, and transparency by activating a methane gas with plasma, and depositing polymer near the place where the ion density and the electron temperature of a methane plasma are highest.

CONSTITUTION: A plasma generation condition is suitably determined so that the plasma generating point where the ion density and the electron temperature become highest is utilized. A methane gas is supplied at a flow quantity of 10 SCCM, the inside of a plasma chamber 11 is exhaustingly adjusted with  $3 \times 10^{-4}$  Torr kept, and then a microwave energy of 2450MHz is supplied with 200W. When plasma is continuously generated for 10hours, a polymer film of a new raw material is integrally deposited on a substrate 26, and becomes an elastic raw material having conductivity, heat resistance, and transparency. As for the locational consition of forming film, a preferable polymer film is produced at the place where an electron temperature is 10electron volts or more and 15electron volts or below. Thus, the new polymer raw material having conductivity, heat resistance, transparency and also elasticity can be obtained.

COPYRIGHT: (C) 1989, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-255107

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月12日

H 01 B 1/12  
C 23 C 16/44  
16/50

Z-7364-5G

8722-4K

8722-4K 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 導電性ポリマーの生産方法及びその生産装置

⑮ 特 願 昭63-82342

⑯ 出 願 昭63(1988)4月5日

⑰ 発 明 者 松 本 修 神奈川県川崎市麻生区片平5-32-15  
 ⑱ 発 明 者 工 藤 稔 埼玉県比企郡川島町八幡5-4-5  
 ⑲ 出 願 人 ミクロ電子株式会社 埼玉県新座市野火止4丁目18番3号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 小池 寛治

## 明 細 書

1. 発明の名称 導電性ポリマーの生産方法及  
びその生産装置

2. 特許請求の範囲

(1) メタンガスをプラズマによって活性化し、メタンプラズマのイオン密度と電子温度が最も高い部所近くにポリマーを析出させて生産することとを特徴とする導電性ポリマーの生産方法。

(2) ECRプラズマ発生装置と、このプラズマ発生装置にメタンガスを供給するガス供給装置と、イオン密度及び電子温度が最も高くなるプラズマ発生装置内位置の近くに設けたポリマー堆積用基体とより構成したことを特徴とする導電性ポリマーの生産装置。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、プラズマ発生装置によってメタンガスをプラズマ処理し、導電性、耐熱性、透明性を有する新規なポリマー素材を生産する方法とその生産装置に関する。

## 「従来の技術」

電子サイクロトロン共鳴を応用したプラズマ発生装置(以下、ECRプラズマ発生装置という)を使って基板面上に絶縁性膜を形成する半導体製造手段が知られている。

第1図はECRプラズマ発生装置の一例を示す簡略的な構成図である。

プラズマが発生するプラズマ室11は金属製材の外殻で円筒形状にしてある。

プラズマ室11の一方側には空室12が設けられ、この空室12は管13を介して排気装置(真空ポンプ)に接続され、また、その一側壁にはサンプルを出し入れする扉14が備えられている。なお、扉14には観測窓15が設けてあって、これよりプラズマ室11や上記空室12内を覗き見ることができる。

プラズマ室11の他方側はほとんど損失を与えないでマイクロ波エネルギーを透過させる石英ガラス板16によって閉じられている。

また、上記プラズマ室11の外殻はプラズマによ

って加熱されるため、二重構造となっており、この間に形成された冷却室17に冷却水を流して水冷する。

マイクロ波発生源18で作られたマイクロ波エネルギーは金属製の導波管19の内部を伝達し上記した石英ガラス板16を通してプラズマ室11内に供給される。

プラズマ室11の外周には、このプラズマ室内筒と同心的に構成した電磁コイル20が装備しており、この電磁コイル20が励磁電源21からの電流によって励磁され、プラズマ室11内部で電子がサイクロトロン運動を起こすに必要な磁束密度となるようになっていいる。

上記したECRプラズマ発生装置を半導体の製造に使用する場合には、図示するように、単結晶シリコン板22を基板支持具23によって固定し、また、ガス定量供給器24からガス導入管25を介してプラズマ室11内に所定のガスを供給する。この場合の供給ガスは、シラン( $\text{SiH}_4$ )と窒素ガス( $\text{N}_2$ )、或いは、シラン( $\text{SiH}_4$ )と酸素

素( $\text{O}_2$ )を使用する。

シリコン板22に窒化ケイ素( $\text{SiN}$ )の絶縁性膜を作る場合は、シリコン板22の付近に $\text{SiH}_4$ ガスを流しておき、プラズマ室11には $\text{N}_2$ ガスを流し窒素プラズマを発生させる。プラズマによって活性化された原子状窒素Nは $\text{SiH}_4$ のシリコン( $\text{Si}$ )と結合し、 $\text{SiN}$ となるが同時にできるアンモンニア( $\text{NH}_3$ )、水素( $\text{H}_2$ )は気体であるので、シリコン板22上には堆積せず、高密度の $\text{SiN}$ のみが絶縁性膜として堆積する。酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )の絶縁性膜を作る場合も同様であるが、ただ、この場合には、 $\text{N}_2$ ガスに換えて酸素( $\text{O}_2$ )ガスが使用される。

上記したような $\text{SiN}$ や $\text{SiO}_2$ 絶縁性膜の形成は半導体の集積回路を製造する上で必要となる一手段として用いることができる。

#### 「発明が解決しようとする課題」

上記した従来例では絶縁性膜が形成できるに止まるが、本発明は上記従来例同様にプラズマを利用して、導電性、耐熱性、透明性を有する新規な

ポリマー素材を生産する方法及びその生産装置を開発することを目的とする。

#### 「課題を解決するための手段」

上記した目的を達成するために、本発明では、メタンガスをプラズマによって活性化し、メタンプラズマのイオン密度と電子温度が最も高い部所近くにポリマーを折出させて生産することを特徴とする導電性ポリマーの生産方法を提案する。

また、本発明では、ECRプラズマ発生装置と、このプラズマ発生装置にメタンガスを供給するガス供給装置と、イオン密度及び電子温度が最も高くなるプラズマ発生装置内位置の近くに設けたポリマー堆積用基体とより構成したことを特徴とする導電性ポリマーの生産装置を提案する。

#### 「作用」

プラズマの発生条件とメタンガスのガス圧を適度に定めてメタンガスを供給する。

プラズマの発生によって、いろいろな特性を有するポリマーが折出する。

イオン密度と電子温度が最も高くなるプラズマ発

生点の近くに折出したポリマーを取り出す。このようにして取り出したポリマーは、導電性、耐熱性があると共に、透明な弾性素材となる。

また、イオン密度及び電子温度が最も高くなるプラズマ発生点の近くにポリマー堆積用の基体を設けると、この基体面上に上記特性をもった導電性ポリマー膜が一体形成される。

例えば、堆積用基体として石英ガラスを使用すると、導電性のあるポリマー膜が一体形成された新規な透明素材が生産される。

#### 「実施例」

次に、本発明の実施例について図面に沿って説明する。

第1図はECRプラズマ発生装置を使った本発明の生産方法及び生産装置の一実施例を示す簡略的な構成図である。

ECRプラズマ発生装置は従来例のものと同構成としてあるが、ただ、プラズマ室11にはガス定量供給器24よりメタンガスを供給する構成としてある。

また、この実施例では石英ガラス板16からプラズマ室11の筒軸方向に80mm離れたプラズマ室壁にポリマー堆積用の基板26が設けてある。

プラズマ室11内のプラズマは供給されたマイクロ波エネルギーを受けた低圧力のガス中で放電によって生じるが、外部から磁界を与えてプラズマ中の電子を旋回運動させ、電子の旋回運動の周期とマイクロ波エネルギーの周期とが一致したとき電子のサイクロトロン共鳴が起こり高いイオン密度のプラズマとなる。

本実施例では、マイクロ波エネルギーの周波数は2450MHzを使用しており、電子のサイクロトロン共鳴が起こる磁束密度は875 Gaussである。

第2図及び第3図はプラズマ室の筒軸線上の磁束密度B、イオン密度 $n_e$ 、電子温度 $T_e$ の測定結果を示したもので、石英ガラス板16の板面より80mmの点で磁束密度Bが875 Gaussとなり、イオン密度 $n_e$ 及び電子温度 $T_e$ についても同点で最高値となることが分かった。

い、第4図に示す可視分光測定の結果を確認した。なお、この実験では基板として石英ガラスを用いた。

第4図に示すA曲線は基板26として用いた石英ガラス板の透過特性である。

B曲線は本発明の実施例にしたがい石英ガラス板16から80mm離れた位置に基板26を設けたときの堆積ポリマー膜の透過特性を示し、紫外線領域の波長260nmに吸収スペクトルを有する透明な膜となる。

C曲線は上記同様に基板26を石英ガラス16から80mm離し、マイクロ波エネルギーを500Wに上げたときに生じた堆積ポリマー膜の透過特性を示し、可視光領域から紫外線波長にかけて透過率が低下しており、茶色の半透明膜となる。

Dをもって示す直線は、石英ガラス板16より150mm離れた場合と、200mm離れた場合に確認された基板26上の堆積ポリマー膜の透過特性であり、黒色の不透明膜となる。

以上より分かる通り、200Wのマイクロ波エ

ネルギーを供給したときのみ特殊なポリマー膜が形成される。

本発明では、このようにイオン密度 $n_e$ と電子温度 $T_e$ とが最も高くなるプラズマ発生点を利用すると共に、プラズマ発生条件を適度に定めることによって特殊なポリマー素材を生産することに成功した。

すなわち、メタンガスを10SCCMの流量で供給し、真空計(図示省略)の指示値を $3 \times 10^{-4}$  Torrで保つようにプラズマ室11内を排気調整した上で、2450MHzのマイクロ波エネルギーを200Wで供給する。

この条件でプラズマを10時間続けて発生させると、基板26上には新しい素材のポリマー膜が一体的に堆積する。

このポリマー膜は、導電性、耐熱性、透明性を有する弾性素材であることが確認された。発明者等は、従来例と同様に支持具23によって基板26を支持させて石英ガラス板16から200mm離れた場合、石英ガラス板16より150mm離して基板26を設けた場合、本実施例のように80mm離れた場合について各々実験を行な

した。

このポリマー膜は上記したように透明でありながら、この膜を4端子測定法で表面測定すると、常温で $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電性を有することが確認された。また、このポリマー膜の硬さを測定するため、コーン状のダイヤモンド圧子を押し付けたところ、圧痕が残らない弾性を有することが分かった。なお、堆積中はプラズマによって300°Cを越える温度となっている基板26上に成膜されるため、少なくとも300°Cの耐熱性を有する。上記のポリマー膜について再現試験と、成膜条件の範囲の調査を行なったところ、プラズマ室内の圧力で $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$  Torr、マイクロ波エネルギーの電力量100W~300Wの100%メタンガスプラズマ中で成膜されたものがほぼ同じ特性のポリマーとなることが判明した。

また、成膜の位置的な条件では、電子温度が10電子ボルト以上、15電子ボルト以内の場所で好

ましいポリマー膜が生成し、それ以外のところでは黒色若しくは茶色の絶縁性膜が生成される。

上記した導電性ポリマーは、 $300\text{nm} \sim 25\mu\text{m}$ の広い波長範囲にわたって透明であるので、光電変換センサーの透明な電極、或いは、高度の耐熱性を有する弾性素材となるので、ブラウン管や液晶を利用したディスプレイ装置の画面に入力指令するタッチセンサーなど様々な機器、機具として利用することができる。

なお、上記実施例ではECRプラズマ発生装置を使用した実施例について説明したが、同等のイオン密度と電子温度が得られるものであれば、他の装置を利用して実施することができるし、また、基板26を装填しなければ、プラズマ室11の壁面にポリマーが堆積するから、必ずしも基板26は必要ではない。

#### 「発明の効果」

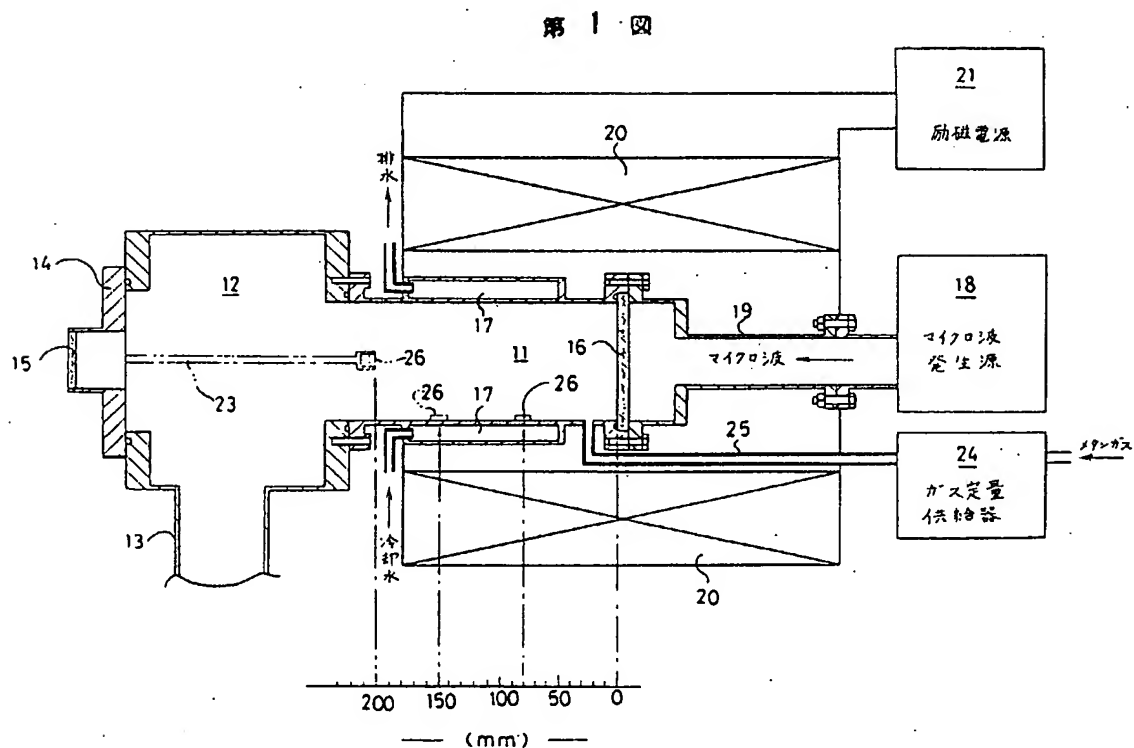
上記した通り、本発明に係る生産方法及び生産装置によれば、導電性、耐熱性、透明性を有し、かつ、弾性をもった新規なポリマー素材を生産す

ることができる。

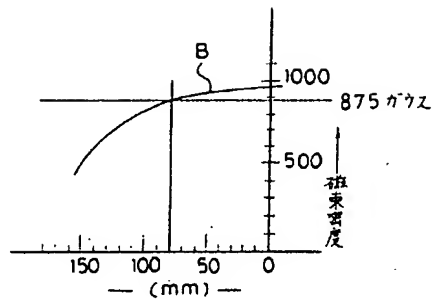
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はECRプラズマ発生装置を利用して実施した本発明の一実施例を示す簡略的な構成図、第2図及び第3図は上記プラズマ発生装置のプラズマ室内における磁束密度、イオン密度及び電子温度の値をプラズマ室との相対位置にしたがって示した図、第4図はポリマー膜を堆積させる基板位置を換えて試験したときの測定結果を示し、紫外線から可視光線領域でのポリマー膜の光線透過率を示す図、第5図はECRプラズマ発生装置を利用した従来のポリマー膜形成方法を示す簡略的な構成図である。

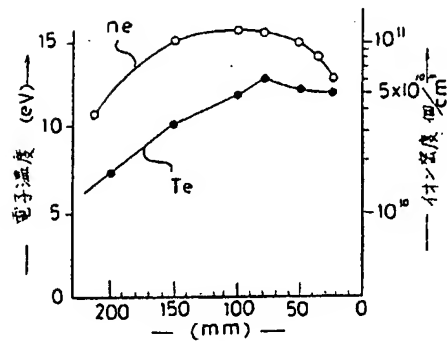
- 11・・・プラズマ室
- 16・・・石英ガラス板
- 18・・・マイクロ波発生源
- 20・・・電磁コイル
- 21・・・励磁電源
- 24・・・ガス定量供給器
- 26・・・基板



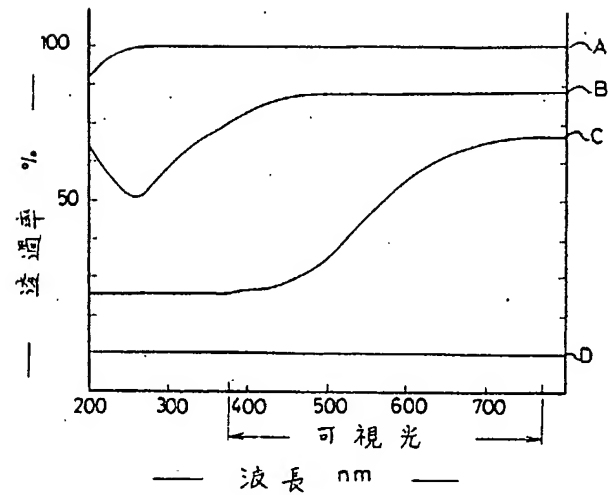
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

